

PCT/EP 03/50909

Mod. C.E. - 14.7

10/537423

EPO - DG 1

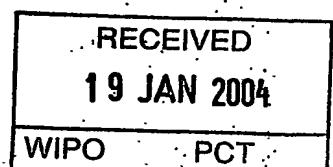
22.12.2003

Ministero delle Attività Produttive ⁶⁸

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **VA2002 A 000064**

PCT/EP03/50909

C1P14 PT03

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

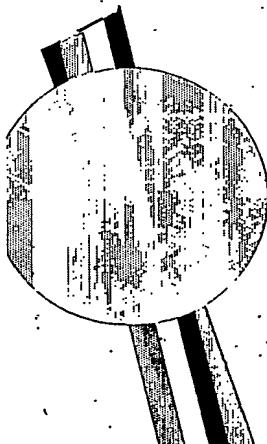
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (6) OR (6)



24 OTT. 2003

per IL DIRIGENTE

*Raèle Bla...
Dr.ssa Paola Giuliano*



BEST AVAILABLE COPY

PROSPETTO A

ISSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

VA/ 2002/A/0064

MERO DOMANDA
MERO BREVETTO

REG. A

DATA DI DEPOSITO
DATA DI RILASCIO

02 DIC. 2002

RICHIEDENTE (I)

Denominazione

LAMBERTI S.p.A.

Residenza

VIA PIAVE 18 - 21041 ALBIZZATE (VA)

TITOLO

SPERSIONI ACQUOSE STABILI DI POLISOCIANATI BLOCCATI NON IONICI.

essa proposta (sez./cl./scl/)

C08G

(gruppo sottogruppo)

/

RIASSUNTO

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di dispersioni acquose stabili di polisocianati bloccati non ionici, le dispersioni ottenute mediante tale procedimento e l'uso di dette dispersioni nel settore tessile.



DISEGNO

02 DIC. 2002

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

DISPERSIONI ACQUOSE STABILI DI POLIISOCIANATI

BLOCCATI NON IONICI

Titolare:

5 LAMBERTI SpA - Albizzate (VA)

Depositata il 02 DIC. 2002 con il N° VAI 2002/0064

SETTORE DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce a un procedimento per la preparazione di dispersioni acquose stabili di poliisocianati bloccati non ionici e alle dispersioni ottenute mediante tale procedimento.

Le dispersioni acquose dell'invenzione sono utili in particolare in combinazione con composti polimerici organici fluorurati nei trattamenti oleo- e/o idrorepellenti dei tessuti, poiché consentono un ottimo fissaggio al tessuto dei polimeri organici fluorurati e una elevata stabilità del trattamento ai lavaggi.

Mediante il procedimento dell'invenzione è possibile ottenere dispersioni acquose di poliisocianati bloccati non ionici, che, a differenza di analoghi prodotti ionici, possiedono una buona compatibilità con altri agenti di finissaggio con i quali vengono normalmente formulati, indipendentemente dalla loro ionicità.

Le dispersioni acquose dell'invenzione si sono rivelate inoltre utili come reticolanti nelle paste da stampa per uso tessile.

02 DIC. 2002

Uno dei problemi che si presenta nella preparazione di dispersioni acquose di poliisocianati bloccati non ionici consiste nella loro scarsa stabilità.

Il procedimento dell'invenzione permette di ottenere dispersioni di 5 poliisocianati bloccati non ionici che presentano un'elevata stabilità.

Nel presente testo con l'espressione "dispersioni stabili" si indicano dispersioni che presentano distribuzioni di diametri particellari non superiori ai 1000 nm e che non presentano 10 sedimenti dopo 7 giorni a temperatura ambiente.

STATO DELL'ARTE

E' noto da tempo l'uso di dispersioni acquose di poliisocianati bloccati nel settore tessile e nel settore pitture e vernici.

Nel settore tessile, e in particolare nel finissaggio tessile, tali dispersioni sono normalmente co-formulate con altri prodotti, 15 principalmente emulsioni e/o dispersioni fluorocarboniche, e applicate sull'articolo da trattare mediante riscaldamento.

Durante il riscaldamento il poliisocianato bloccato, infatti, si dissocia e rende disponibili i gruppi isocianici per la reazione di 20 reticolazione con composti contenenti idrogeni attivi, presenti sia nel tessuto sia nel polimero fluorocarbonico.

Come notato in WO 9952961, le dispersioni di poliisocianati bloccati a stabilizzazione ionica hanno lo svantaggio di non essere necessariamente compatibili con i prodotti aventi ionicità opposta 25 normalmente utilizzati nel finissaggio tessile e quindi non possono

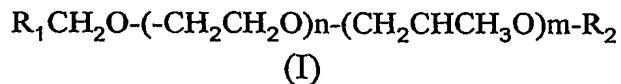
02 DIC. 2002

essere applicati in combinazione con essi; i poliisocianati bloccati
non ionici proposti in WO 9952961 per ovviare a questo problema
hanno purtroppo l'inconveniente di non essere stabili nel tempo
una volta dispersi in acqua, rendendo difficoltosa la loro
5 applicabilità industriale.

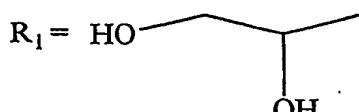
In US 5,693,737, per stabilizzare dispersioni acquose di poliisocianati bloccati è prevista la contemporanea presenza di un gruppo ionico (inserito tramite un diolo sulfonato) e di un mono-olo alcossilato a lunga catena; i dioli sulfonati utilizzabili, però, sono difficilmente reperibili sul mercato e richiedono una elaborata sintesi chimica.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA

E' stato ora sorprendentemente trovato che sono stabili, e quindi particolarmente utili nel settore tessile, le dispersioni acquose di poliisocianati bloccati ottenute dalla reazione di un poliisocianato, un agente bloccante e un diolo alcossilato non ionico di formula generale I:



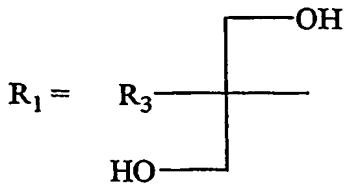
in cui:



20

oppure

02 DIC. 2002



(III)

R_2 e R_3 possono essere uguali o diversi tra loro e sono scelti tra metile, etile, n-propile, i-propile, n-butili, i-butili;

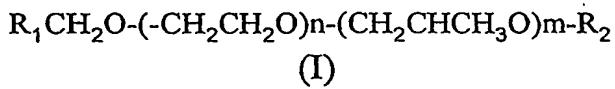
5 n è compreso tra 0 e 40;

m è compreso tra 0 e 40;

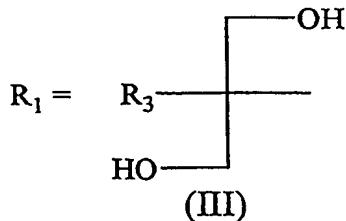
la somma di $n + m$ è compresa tra 20 e 80, preferibilmente tra 20 e 40.

I dioli alcossilati non ionici preferiti per la realizzazione della

10 presente invenzione hanno formula generale I:



in cui:



15 R_2 è metile, R_3 è etile, n è compreso tra 15 e 30 ed m è compreso tra 0 e 10; esempi di detti dioli sono i prodotti Tegomer ® D-3403 e Tegomer ® D-3123, commercializzati da Th. Goldschmidt AG.

02 DIC. 2002

La stabilità delle dispersioni acquose secondo la presente invenzione è tanto più sorprendente in quanto l'utilizzo di analoghi mono-oli in luogo dei dioli non ionici alcossilati porta all'ottenimento di dispersioni con un grado di stabilità insufficiente

5 per usi industriali.

I poliisocianati utilizzabili secondo la presente invenzione sono quelli commercialmente disponibili e contenenti da 2 a 10 gruppi isocianici per molecola e possono essere di natura chimica aromatica, alifatica, cicloalifatica o mista.

10 Esempi di poliisocianati utilizzabili sono:

A) diisocianati, quali esametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4'-dicicloesilmetandiisocianato, 2,4-toluendiisocianato, da solo o in miscela con l'isomero 2,6, 4,4'-difenilmethandiisocianato, metatetrametilxilendiisocianato o loro miscele;

15 B) triisocianati e poliisocianati aventi funzionalità isocianica per molecola superiore a tre, quali quelli ottenuti per condensazione tra trimetilolpropano, o polioli a funzionalità maggiore di tre, e i diisocianati citati al punto A);

C) composti ottenuti dalla trimerizzazione, biuretizzazione, 20 uretanizzazione o allofanazione di poliisocianati citati al punto A)

e B), contenenti almeno tre gruppi isocianici per molecola.

I poliisocianati preferiti per la realizzazione della presente invenzione sono l'isocianurato da esametilendiisocianato e il prodotto di reazione tra trimetilolpropano e toluendiisocianato

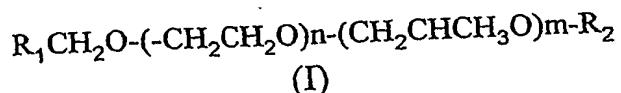
25 (miscela degli isomeri 2,4 e 2,6 nel rapporto di 80:20 in peso).

02 DIC. 2002

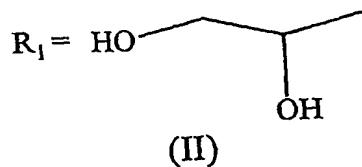
Gli agenti bloccanti utilizzabili secondo la presente invenzione sono i normali agenti bloccanti di tipo reversibile, sbloccabili termicamente, quali ad esempio composti contenenti gruppi metilenici attivi (come i derivati dell'acido malonico e i suoi esteri, l'acetilacetone, l'acido acetoacetico e i suoi esteri); ossime; ϵ -caprolattami e lattami; pirazoli; imidazoli. Gli agenti bloccanti preferiti sono quelli sbloccabili a una temperatura compresa tra 90 e 160°C. Particolarmente utili per la realizzazione della presente invenzione sono ossime e pirazoli, e in particolare butanone ossima e 3,5-dimetilpirazolo.

Secondo un aspetto fondamentale dell'invenzione la preparazione della dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici comprende i seguenti stadi:

15 a. si fanno reagire a temperatura compresa tra 30° e 120°C un poliisocianato e un diolo alcossilato non ionico di formula generale I:

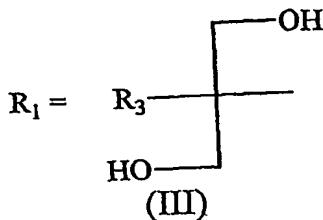


20 in cui:



oppure

02 DIC. 2002



R_2 e R_3 possono essere uguali o diversi tra loro e sono scelti

tra metile, etile, n-propile, i-propile, n-butile, i-butile;

n è compreso tra 0 e 40;

5 m è compreso tra 0 e 40;

la somma m + n è compresa tra 20 e 80, preferibilmente tra 20
e 40,

10 regolando il loro rapporto in equivalenti in modo da avere un
valore percentuale di gruppi isocianici liberi nell'oligomero
ottenuto compreso tra 3 e 10, ed una percentuale in peso di
gruppi etossilici compresa tra il 10 ed il 40%, preferibilmente
tra il 20 ed il 30%;

b. si fa reagire l'oligomero così ottenuto con una quantità di
agente bloccante tale che il rapporto in equivalenti tra i gruppi
15 isocianici dell'oligomero e l'agente bloccante sia compreso tra
1:0,98 e 1:1,30, preferibilmente tra 1:1 e 1:1,20;

c. si disperde la miscela così ottenuta con acqua sotto forte
agitazione in modo da ottenere una concentrazione in secco
compresa tra 20 e 40% in peso, preferibilmente tra 25 e 35%
20 in peso.

La fase b. del procedimento secondo l'invenzione può essere
vantaggiosamente preceduta da una diluizione della miscela di

02 DIC. 2002

reazione ottenuta nella fase a. con da 0,10 a 0,50 parti in peso di un solvente polare miscibile con acqua per parte in peso della miscela e il solvente allontanato mediante distillazione dopo la fase c.; i solventi polari preferiti sono i chetoni alifatici, quali il 5 metiletilchetone, l'acetone, il cicloesanone.

Il procedimento dell'invenzione permette di ottenere direttamente dispersioni di poliisocianati bloccati non ionici stabili per almeno 6 mesi a temperatura ambiente senza l'aggiunta di emulsionanti, tensioattivi o disperdenti esterni.

10 Le dispersioni ottenute mediante il procedimento dell'invenzione possono essere vantaggiosamente utilizzate nella preparazione di agenti di finissaggio tessile, e in particolare nella preparazione di composizioni per il trattamento oleo- e/o idrorepellente dei tessuti contenenti composti polimerici organici perfluorurati.

15 Tali composti sono quelli normalmente utilizzati per queste applicazioni; tra gli altri, citiamo:

1) gli omopolimeri dei monomeri acrilici aventi formula generale:



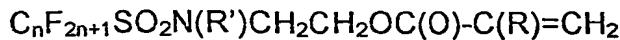
in cui:

20 R è un gruppo metile o un atomo di idrogeno e n è compreso tra 5 e 12;

2) gli omopolimeri dei monomeri acrilici aventi formula generale:



02 DIC. 2002



in cui:

R e R' sono un gruppo alchilico o un atomo di idrogeno e n è compreso tra 5 e 12.

5 3) i copolimeri dei monomeri acrilici fluorurati sopra citati con: butadiene, isoprene, cloroprene, stirene, alfa-metilstirene, p-metilstirene, alogenuri vinilici (quali ad esempio vinilcloruro, vinilidencloruro, vinilidenfluoruro), esteri vinilici (come ad es. vinil acetato, vinil propionato, vinil stearato o vinil metil chetoni), esteri 10 dell' acido acrilico o metacrilico (come ad es. metilacrilato, metilmacrilato, etilacrilato, etilmacrilato, propilacrilato, butilacrilato, 2-etilesil- acrilato o -metacrilato, decilacrilato, laurilacrilato o metacrilato, stearilmacrilato, N,N-dimetilamminoetilmacrilato, 2-idrossietilmacrilato, 2-idrossipropilmacrilato o glicidilmacrilato), acrilammide, 15 metacrilammide, N-metilolacrilammide, acrilonitrile, metacrilonitrile, immidi maleiche N-sostituite, acrilati o metacrilati di alcoli etossilati aventi peso molecolare inferiore a 2000 Dalton o miscele di questi.

20 Per la preparazione delle composizioni per il trattamento oleo e/o idrorepellente le dispersioni dell'invenzione sono utilizzate in una quantità normalmente compresa tra 0,1 e 10% in peso sul totale della composizione.

Il rapporto in peso tra il secco delle dispersioni dell'invenzione e i 25 composti polimerici organici fluorocarbonici presenti nelle

0 2 D I C . 2 0 0 2

composizioni oleo e/o idrorepellenti è vantaggiosamente compreso tra 1:1 e 1:15, preferibilmente tra 1:2 e 1:7.

L'operazione di finissaggio può avvenire secondo i consueti procedimenti, ad esempio mediante impregnazione o tecnica 5 spray, a temperatura compresa tra 80° e 110° C e successivo trattamento a caldo a 130°-200° C per 0,5 - 6 min.

Le composizioni per il trattamento oleo e/o idrorepellente dei tessuti contenenti le dispersioni acquose dell'invenzione sono stabili, e permettono di ottenere un'elevata resistenza ai lavaggi 10 del trattamento stesso.

Le dispersioni acquose dell'invenzione si sono rivelate particolarmente utili anche come agenti reticolanti nelle paste da stampa per uso tessile.

Le stampe ottenute impiegando come agenti reticolanti le 15 dispersioni acquose della presente invenzione presentano infatti una elevata stabilità delle tinte e una buona solidità ai lavaggi.

Per la preparazione delle paste da stampa le dispersioni dell'invenzione sono utilizzate in una quantità normalmente compresa trá 0,3 e 5% in peso sul totale della pasta, 20 preferibilmente tra 1 e 3,5%.

Gli esempi che seguono intendono illustrare la presente invenzione.

Negli esempi sono stati utilizzati i seguenti composti:

Polieter 1 =Tegomer ® D-3403, diolo etossilato secondo 25 l'invenzione di peso molecolare pari 1220 g/mol ed avente formula

generale I in cui R_1 è (III), R_2 è metile, R_3 è etile, $m=0$;

commercializzato da Th. Goldschmidt AG.

Polieter 2 = Tegomer® D-3123, diolo etossilato e propossilato

(EO/PO: 85/15), secondo l'invenzione, di peso molecolare pari

5 1180 g/mol ed avente formula generale I in cui R_1 è (III), R_2 è

metile, R_3 è etile; commercializzato da Th. Goldschmidt AG.

Polieter 3 = polieter mono-olo ottenuto per etossilazione del

butanolo, peso molecolare 1400 g/mol;

Polieter 4 = polieter mono-olo ottenuto per etossilazione del

10 butanolo, peso molecolare 2000 g/mol;

Poliisocianato 1 = Polurene® AD, prodotto di reazione tra

trimetilolpropano e toluendiisocianato (miscela degli isomeri 2,4 e

2,6 nel rapporto di 80:20 in peso), avente un contenuto di gruppi

15 isocianici liberi pari al 13.0 ± 0.5 % in peso, al 75% in peso in

acetato di etile; commercializzato da S.A.P.I.C.I. S.p.A. (Italia).

acetato di etile; commercializzato da S.A.P.I.C.I. S.p.A. (Italia).

Poliisocianato 2 = Tolonate® HDT LV2, prodotto di

isocianurazione dell'esametilendiisocianato, avente un contenuto

di gruppi isocianici pari al 23.0 ± 1 %, contenuto in solido 100%;

commercializzato da RHODIA.

20

Esempio 1

In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 200,0 g

(609,756 milliequivalenti) di Poliisocianato 1 e 43,4 g di N-

25 metilpirrolidone, quindi si addizionano sotto agitazione 67,0 g

02 DIC. 2002

mg

(109,756 milliequivalenti) di Polietere 1. La miscela di reazione viene portata a 60°C e mantenuta alla temperatura di 60°-65° C per circa due ore, fino al raggiungimento del valore percentuale di gruppi isocianici pari a 6,8% (determinato, in questo esempio, così 5 come negli esempi successivi, mediante titolazione secondo il metodo ASTM D2572).

La miscela di reazione viene diluita con 100,0 g di acetone e successivamente 52,2 g (600,000 milliequivalenti) di butanone ossima vengono gocciolati in circa 1 ora, controllando che la 10 temperatura non superi i 70 °C interni.

Dopo 1 ora di reazione, si appura la scomparsa dei gruppi isocianici mediante spettroscopia I.R. e a circa 60 °C si alimentano 564,3 g di acqua demineralizzata sotto forte agitazione.

La successiva distillazione sotto vuoto permette di rimuovere i 15 solventi organici presenti (acetato di etile e acetone).

Si ottiene una dispersione traslucida stabile che dopo l'aggiunta di acqua ha un contenuto in solidi del 30%, un pH di 5,58, diametri particellari di 41,4 nm (determinati con Coulter N4 Plus).

Percentuale in peso di gruppi etossilici calcolata sul secco = 25%
20 IR (cm^{-1}): 3278, 2921, 1727, 1671, 1600, 1536, 1224, 1073, 990, 954, 893, 819, 766, 635, 471.

Esempio 2.

In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si carico, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 200,0 g 25 (609,756 milliequivalenti) di Poliisocianato 1 e 43,0 g di N-



mg

metilpirrolidone, quindi si addizionano sotto agitazione 64,8 g (109,756 milliequivalenti) di Polietere 2.

La miscela di reazione viene portata a 60°C e mantenuta alla temperatura di 60°-65 °C per circa due ore, fino al raggiungimento 5 del valore percentuale di gruppi isocianici pari a 6,8% (determinato mediante titolazione).

La miscela di reazione viene diluita con 100,0 g di acetone e successivamente 52,2 g (600,000 milliequivalenti) di butanone ossima vengono gocciolati in circa 1 ora, controllando che la 10 temperatura non superi i 70 °C interni.

Dopo 1 ora di reazione si appura la scomparsa dei gruppi isocianici mediante spettroscopia I.R. e a circa 60 °C si alimentano 559,6 g di acqua demineralizzata sotto forte agitazione.

La successiva distillazione sotto vuoto permette di rimuovere i 15 solventi organici presenti (acetato di etile e acetone).

Si ottiene una dispersione lattescente stabile che dopo l'aggiunta di acqua ha un contenuto in solidi del 30% ed un pH di 4,86, avente diametri particellari di 59,7 nm (determinati con Coulter N4 Plus).

20 Percentuale in peso di gruppi etossilici calcolata sul secco = 21%
Esempio 3.

In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 200,0 g (609,756 milliequivalenti) di Poliisocianato 1 e 44,2 g di N-

02.02.2002

hj

metilpirrolidone, quindi si addizionano sotto agitazione 67,0 g

(109,756 milliequivalenti) di Polietere 1.

La miscela di reazione viene portata a 60°C e mantenuta alla temperatura di 60°-65° C per circa due ore, fino al raggiungimento

5 del valore percentuale di gruppi isocianici pari a 6,8% (determinato mediante titolazione).

La miscela di reazione viene diluita con 100,0 g di acetone e successivamente vengono addizionati 48,0 g (500,000 milliequivalenti) di 3,5-dimetilpirazolo.

10 Dopo 1 ora di reazione, appurata la scomparsa dei gruppi isocianici mediante spettroscopia I.R., si alimentano 574,0 g di acqua demineralizzata sotto forte agitazione.

La successiva distillazione sotto vuoto permette di rimuovere i solventi organici presenti (acetato di etile e acetone).

15 Si ottiene una dispersione lattescente che dopo l'aggiunta di acqua ha un contenuto in solidi del 30% ed un pH di 5,84 avente diametri particellari di 287,4 nm (determinati con Coulter N4 Plus).

Percentuale in peso di gruppi etossilici calcolata sul secco= 25%

IR (cm⁻¹): 3270, 2921, 1727, 1669, 1601, 1534, 1451, 1413, 1376,

20 1346, 1283, 1225, 1086, 1001, 968, 883, 817, 764, 744, 678, 658, 624, 508, 473, 457, 426.

Esempio 4 (Comparativo).

In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 200,0 g

25 (609,756 milliequivalenti) di Poliisocianato 1 e 57,9 g di N-

02 DIC. 2002

metilpirrolidone, quindi si addizionano sotto agitazione 153,7 g

(109,756 milliequivalenti) di Polietere 3. La miscela di reazione viene portata a 60°C e mantenuta alla temperatura di 60°-65° C.

Man mano che la reazione procede la miscela di reazione

5 inviscosisce sempre più, tanto da tendere al gelo, l'addizione di 100,0 g di acetone provoca un calo della viscosità soltanto temporaneo, tale da non permettere l'ulteriore procedere della preparazione.

Esempio 5.

10 In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 150,0 g di Poliisocianato 2 (819,672 milliequivalenti) e 49,7 g di N-metilpirrolidone, quindi si addizionano sotto agitazione 90,0 g (147,541 milliequivalenti) di Polietere 1. La miscela di reazione 15 viene portata a 60°C e mantenuta alla temperatura di 60°-65° C per circa due ore, fino al raggiungimento del valore percentuale di gruppi isocianici pari a 9,8% (determinato mediante titolazione). 20 64,3 g (739,344 milliequivalenti) di butanone ossima vengono gocciolati in circa 1 ora, controllando che la temperatura non superi i 70 °C interni. Dopo 1 ora di reazione, appurata la scomparsa dei gruppi isocianici mediante spettroscopia I.R. la miscela di reazione viene colata in 640,9 g di acqua demineralizzata sotto forte agitazione.

02 DIC. 2002

Si ottiene una dispersione che dopo l'aggiunta di acqua ha un contenuto in solidi del 30% ed un pH di 5,58, avente diametri particellari di 275,9 nm (determinati con Coulter N4 Plus).

Percentuale in peso di gruppi etossilici calcolata sul secco= 30%

5 Esempio 6 (Comparativo)

In un reattore munito di agitatore, termometro e refrigerante si caricano, in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 75,0 g (409,836 milliequivalenti) di Poliisocianato 2 e 42,5 g di N-metilpirrolidone, quindi si addizionano sotto agitazione 147,5 g (73,770 milliequivalenti) di Polietere 4. La miscela di reazione viene portata a 60°C e mantenuta nel range di temperatura 60°-65° C per circa due ore, fino al raggiungimento del valore percentuale di gruppi isocianici pari a 5,3% (determinato mediante titolazione). 32,3 g di 3,5-dimetilpirazolo (336,066 milliequivalenti) vengono addizionati lentamente controllando che la temperatura non superi i 70 °C interni. Dopo 1 ora di reazione, appurata la scomparsa dei gruppi isocianici mediante spettroscopia I.R. si alimentano 552,1 g di acqua demineralizzata sotto forte agitazione. Si ottiene una dispersione lattescente grossolana che dopo l'aggiunta di acqua ha un contenuto in solidi del 30% ed un pH di 6,19. Dopo 24 ore si osservano dei depositi sul fondo della dispersione che non rendono possibile la determinazione dei diametri particellari in quanto eccedono il limite di rivelabilità superiore dello strumento (3000 nm).

25 Percentuale in peso di gruppi etossilici calcolata sul secco= 58%.



02 DIC. 2002

Per comodità di consultazione i dati significativi delle dispersioni ottenute negli Esempi 1-6 sono raccolti nella seguente tabella (Tabella 1).

Tabella 1

5

| ES. | POLIISOCIANATO | POLIETERE | R _{EQ} NCO/OH | AGENTE BLOCCANTE | % NCO ¹⁾ | STABILITÀ DISPERSIONE |
|-----|------------------|-------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 1 | Poliisocianato 1 | Polietera 1 | 10/1.8 | MEKO ³⁾ | 8.1 | SI |
| 2 | Poliisocianato 1 | Polietera 2 | 10/1.8 | MEKO ³⁾ | 8.1 | SI |
| 3 | Poliisocianato 1 | Polietera 1 | 10/1.8 | 3,5-DMP ⁴⁾ | 7.9 | SI |
| 4 | Poliisocianato 1 | Polietera 3 | 10/1.8 | MEKO ³⁾ | 6.1 | NO ²⁾ |
| 5 | Poliisocianato 2 | Polietera 1 | 10/1.8 | MEKO ³⁾ | 9.5 | SI |
| 6 | Poliisocianato 2 | Polietera 4 | 10/1.8 | 3,5-DMP ⁴⁾ | 5.5 | NO ²⁾ |

1) calcolato come % di gruppi isocianici disponibili dopo sbloccaggio

2) dopo circa 2 mesi la dispersione è completamente separata

3) butanone ossima

10 4) 3,5- dimetilpirazolo

Prove applicative.

Finissaggio tessile.

Negli Esempi 7-9 si sono raccolti i dati relativi alle prove applicative effettuate con composizioni per il trattamento oleo e idrorepellente preparate utilizzando le dispersioni ottenute come descritto negli Esempi 1,2,3,5. Le prove di valutazione dell'idrorepellenza e dell'oleorepellenza sono state effettuate

02 DIC. 2002

usando le seguenti modalità. Idrorepellenza: i campioni di tessuto sono valutati secondo la norma AATCC-22 (Spray-test).

I valori di idrorepellenza sono attribuiti secondo la seguente scala:

| | |
|-----|---|
| 100 | Superficie non bagnata |
| 90 | Superficie bagnata da qualche goccia |
| 80 | Superficie bagnata nei punti di spruzzo |
| 70 | Superficie parzialmente bagnata |
| 50 | Superficie totalmente bagnata |
| 0 | L'acqua penetra attraverso il tessuto |

5 Oleorepellenza: i campioni di tessuto sono valutati conformemente alla norma AATCC-118.

I valori dell'oleorepellenza sono attribuiti secondo la seguente scala, costruita utilizzando le sostanze indicate e corrispondono 10 all'indice del liquido che non bagna la superficie del tessuto e che ha il valore più elevato nella seguente scala:

| Indice di oleorepellenza | Composizione |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1 | Paraffina liquida (Kaydol) |
| 2 | 65:35- Nujol : n-esadecano |
| 3 | n-esadecano |
| 4 | n-tetradecano |
| 5 | n-dodecano |
| 6 | n-decano |
| 7 | n-ottano |
| 8 | n-eptano |

02.03.2002

Stampa Tessile.

Nell'Esempio 10 sono raccolti i dati relativi alle prove applicative effettuate su campioni di tessuto stampati con paste da stampa preparate utilizzando come agenti reticolanti le dispersioni acquose ottenute come descritto negli Esempi 1,2,5. In particolare è stata determinata la stabilità delle tinte di detti campioni di tessuto stampati. Le prove di valutazione della solidità delle tinte sono state effettuate secondo la norma UNI 5153, che descrive un metodo per determinare la solidità delle tinte sui tessili, di qualsiasi natura sottoposti allo sfregamento ed allo scarico per sfregamento su altri tessuti, e mediante la norma UNI 7639, che descrive un metodo per determinare la solidità del colore sui tessuti di qualsiasi natura sotto l'azione di una sorgente luminosa artificiale.

La norma UNI 5153 prevede una prova con sfregamento con un tessuto secco e una prova con sfregamento con un tessuto umido. Un indice di solidità elevato corrisponde a una solidità elevata della tinta, secondo entrambe le norme. La scala varia da 1 a 5 nel caso della norma UNI 5153 e da 1 a 8 nel caso della norma UNI 7639. E' stata inoltre valutata la stabilità delle tinte ai lavaggi, sottponendo i campioni di tessuto stampati a 3 lavaggi a 40 °C (lavaggio domestico), senza asciugatura intermedia ed effettuando un confronto visivo.

Esempio 7

Campioni di tessuto di cotone vengono impregnati a Foulard con le composizioni acquose per trattamento oleo e idrorepellente

02 DIC. 2002

preparate con gli ingredienti riportati in Tabella 2 (espressi in g/l),

fino ad un valore di pick-up del 50%.

In seguito i campioni di tessuto sono asciugati e polimerizzati per

1,5 minuti a 150 °C.

5 Tabella 2

| Composizione | Comp. A | Comp. B | Comp. C | Comp. D | Comp. E |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| UNIDYNE®TG470 ⁽¹⁾ | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |
| MADEOL® NRW3 ⁽²⁾ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Acido acetico (soluzione acq. 10%) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Esempio 1 | | 5 | | | |
| Esempio 2 | | | 5 | | |
| Esempio 3 | | | | 5 | |
| Esempio 5 | | | | | 5 |

(1) Emulsione fluorocarbonica commercializzata da DAIKIN INDUSTRIES LTD

(2) Tensioattivo imbibente commercializzata da Cesalpinia Chemicals SpA



10 Dopo 24 ore di condizionamento a temperatura ambiente si

eseguono le prove di oleo e idrorepellenza.

I campioni di tessuto trattati con le composizioni precedentemente descritte sono stati valutati anche dopo ripetuti lavaggi.

I lavaggi sono stati effettuati a 40 °C con una lavatrice domestica utilizzando un detergente domestico ed asciugati in tumbler a circa 80° C per 60 min. dopo ciascun ciclo di lavaggi.

I valori ottenuti nelle prove sono riportati nella seguente tabella (Tabella 3).

02 DIC. 2002

Tabella 3

| Campione | Metodo di valutazione | N° di lavaggi | | | |
|----------------|-----------------------|---------------|-----|-------|-----|
| | | 0 | 1 | 3 | 5 |
| Composizione A | AATCC 22 | 100 | 90 | 70/80 | 0 |
| | AATCC 118 | 4 | 4 | 2 | 2 |
| Composizione B | AATCC 22 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | AATCC 118 | 4 | 6 | 4 | 3/4 |
| Composizione C | AATCC 22 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | AATCC 118 | 4 | 6 | 3/4 | 4 |
| Composizione D | AATCC 22 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | AATCC 118 | 4 | 6 | 3/4 | 3/4 |
| Composizione E | AATCC 22 | 100 | 100 | 90 | 70 |
| | AATCC 118 | 3/4 | 4 | 3 | 2 |

5 Esempio 8

Campioni di tessuto di poliammide vengono impregnati a Foulard con le composizioni acquose per trattamento oleo e idrorepellente preparate con gli ingredienti riportati in Tabella 4 (espressi in g/l), e fino ad un valore di pick-up all'incirca del 40%.

10 In seguito i campioni di tessuto sono asciugati e polimerizzati per 1,5 minuti a 150 °C.

02 DIC. 2002

Tabella 4

| Composizione | Comp. A | Comp. B | Comp. C | Comp. D | Comp. E |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| UNIDYNE®TG470 ⁽¹⁾ | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |
| MADEOL® NRW3 ⁽²⁾ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Acido acetico (soluzione acq. 10%) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Esempio 1 | | 5 | | | |
| Esempio 2 | | | 5 | | |
| Esempio 3 | | | | 5 | |
| Esempio 5 | | | | | 5 |

5 (1) Emulsione fluorocarbonica commercializzata da DAIKIN INDUSTRIES LTD
 (2) Tensioattivo imbibente commercializzata da Cesalpinia Chemicals SpA

Dopo 24 ore di condizionamento a temperatura ambiente si eseguono le prove di oleorepellenza e idrorepellenza.
 I campioni di tessuto sono stati valutati anche dopo ripetuti 10 lavaggi.

I lavaggi sono effettuati a 40° C con una lavatrice domestica utilizzando un detergente domestico ed asciugati in tumbler a circa 80° C per 60 min. dopo ciascun ciclo di lavaggi.

I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella (Tabella 5).

02 DIC. 2002

Wg.

Tabella 5

| Campione | Metodo di valutazione | N° di lavaggi | | | |
|----------------|-----------------------|---------------|-----|-----|--------|
| | | 0 | 1 | 3 | 5 |
| Composizione A | AATCC 22 | 100 | 100 | 100 | 100/90 |
| | AATCC 118 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| Composizione B | AATCC 22 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | AATCC 118 | 3/4 | 2/3 | 1/2 | 1/2 |
| Composizione C | AATCC 22 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | AATCC 118 | 3/4 | 2/3 | 1 | 0 |
| Composizione D | AATCC 22 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | AATCC 118 | 3 | 1/2 | 1 | 1/2 |
| Composizione E | AATCC 22 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | AATCC 118 | 2 | 1 | 1 | 1 |

5 Esempio 9

Campioni di tessuto di poliestere vengono impregnati a Foulard con le composizioni acquose per trattamento oleo e idrorepellente preparate con gli ingredienti riportati in Tabella 6 (espressi in g/l), fino ad un valore di pick-up all'incirca del 30%.

10 In seguito i campioni di tessuto sono asciugati e polimerizzati per 1,5 minuti a 150 °C.

02.06.2002

Tabella 6

| Composizione | Comp. A | Comp. B | Comp. C | Comp. D | Comp. E |
|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| UNIDYNE®TG470 ⁽¹⁾ | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |
| MADEOL NRW3 ⁽²⁾ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Acido acetico (soluzione acq. 10%) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Esempio 1 | | 5 | | | |
| Esempio 2 | | | 5 | | |
| Esempio 3 | | | | 5 | |
| Esempio 5 | | | | | 5 |

(1) Emulsione fluorocarbonica commercializzata da DAIKIN INDUSTRIES LTD

(2) Tensioattivo imbibente commercializzata da Cesalpinia Chemicals SpA

5

Dopo 24 ore di condizionamento a temperatura ambiente si eseguono i test di oleorepellenza e idrorepellenza. I campioni di tessuto sono stati valutati inizialmente e dopo ripetuti lavaggi.

I lavaggi sono stati effettuati a 40° C con una lavatrice domestica utilizzando un detergente domestico ed asciugati in tumbler a circa 80° C per 60 min. dopo ciascun ciclo di lavaggi.

I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella (Tabella 7).

15



02 DIC. 2002

Tabella 7

| Campione | Metodo di valutazione | Nº di lavaggi | | | |
|----------------|-----------------------|---------------|-------|-----|-------|
| | | 0 | 1 | 3 | 5 |
| Composizione A | AATCC 22 | 80 | 0 | 0 | 0 |
| | AATCC 118 | 4 | 1 | 0 | 0 |
| Composizione B | AATCC 22 | 100 | 90 | 80 | 70 |
| | AATCC 118 | 3/4 | 2 | 1/2 | 1 |
| Composizione C | AATCC 22 | 100 | 90/80 | 80 | 70/50 |
| | AATCC 118 | 3/4 | 1 | 1 | 0 |
| Composizione D | AATCC 22 | 100 | 90/80 | 70 | 70/50 |
| | AATCC 118 | 3 | 1 | 1 | 0 |
| Composizione E | AATCC 22 | 90 | 70 | 0 | 0 |
| | AATCC 118 | 1 | 1 | 1 | 0 |

5

Esempio 10

Sono state preparate le paste da stampa (Pasta A, B, C e D) aventi le composizioni indicate in Tabella 8.

10

15

Tabella 8

| g | Pasta A | Pasta B | Pasta C | Pasta D |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Acqua | 782 | 782 | 782 | 782 |
| DEFOMEX SI ⁽¹⁾ | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Ammoniaca 28 Bè | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Legante Neoprint L 45 ⁽²⁾ | 150 | 150 | 150 | 150 |
| Clear DP-GP ⁽³⁾ | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Blue Neoprint LBS ⁽⁴⁾ | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Lerisene VHF ⁽⁵⁾ | 15 | | | |
| Esempio 1 | | 25 | | |
| Esempio 2 | | | 25 | |
| Esempio 5 | | | | 25 |

5 (1) antischiuma commercializzato da Lamberti S.p.A.
 (2) dispersione acquosa di una resina etilacrilica al 45% di attivo, commercializzato da Lamberti S.p.A.
 (3) addensante sintetico a base poliacrilato parzialmente neutralizzato con ammoniaca; commercializzato da Lamberti S.p.A.
 10 (4) dispersione acquosa di un pigmento organico (C.I. Pigment Blue 15:1) commercializzato da Lamberti S.p.A.
 (5) resina melaminica al 50% di secco commercializzato da Lamberti S.p.A.

Le paste da stampa così ottenute sono state utilizzate per
 15 stampare mediante serigrafia quattro campioni di cotone.
 Le stampe sono state effettuate su tavolo magnetico Zimmer con quadro piano a 55 fili/cm, mediante l'impiego di un tondino da 6 mm, ad una velocità pari a 50 (scala 10÷100), una pressione di 3 (scala 1÷6), in un unico passaggio.
 20 Dopo asciugatura a 80°C, i campioni sono stati polimerizzati per 3 min a 160 °C.

I risultati di stabilità delle tinte dei quattro campioni di cotone stampati con le Paste A-D sono riportati nella seguente Tabella 9.

Tabella 9

| | Metodo di valutazione | Valutazione | |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Campione da Pasta A (comparativa) | UNI 5153 | Solidità a secco 1/2 | Solidità a umido 4 |
| | UNI 7639 | >6* | |
| Campione da Pasta B | UNI 5153 | Solidità a secco 3/4 | Solidità a umido 3/4 |
| | UNI 7639 | >6* | |
| Campione da Pasta C | UNI 5153 | Solidità a secco 3/4 | Solidità a umido 4 |
| | UNI 7639 | >6* | |
| Campione da Pasta D | UNI 5153 | Solidità a secco 4 | Solidità a umido 4 |
| | UNI 7639 | >6* | |

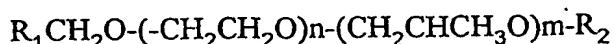
5 *dopo 141h di esposizione inizia la degradazione del campione n° 6 della scala dei blu, mentre i campioni di cotone stampati con le Paste A-D non presentano alcuna degradazione.

I campioni di cotone stampati con le paste da stampa ottenute
10 impiegando le dispersioni della presente invenzione (Pasta B, C e
D) presentano una solidità ai lavaggi paragonabile a quella del
campione stampato con la Pasta A, che contiene come agente
reticolante una normale resina melamminica; esse mostrano
quindi una buona solidità ai lavaggi.

02 DIC. 2002

RIVENDICAZIONI

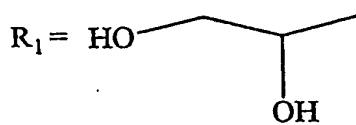
1) Dispersioni acquose di poliisocianati bloccati ottenute dalla reazione di un poliisocianato, un agente bloccante e un diolo alcossilato non ionico di formula generale I:



5

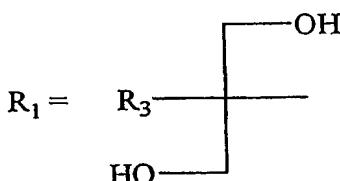
(I)

in cui:



(II)

oppure



10

(III)

R_2 e R_3 possono essere uguali o diversi tra loro e sono scelti tra metile, etile, n-propile, i-propile, n-butile, i-butile;

n è compreso tra 0 e 40;

15 m è compreso tra 0 e 40;

la somma di n + m è compresa tra 20 e 80.



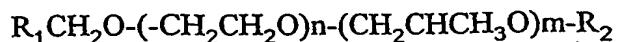
20 2) Dispersioni acquose di poliisocianati bloccati secondo la rivendicazione 1, in cui la somma m + n è compresa tra 20 e 40.

20

02/03/2002

hoy

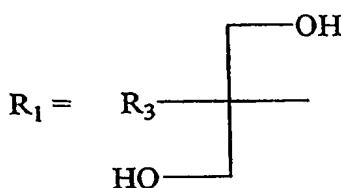
3) Dispersioni acquose di poliisocianati bloccati secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui i dioli alcossilati non ionici hanno formula generale I:



5

(I)

in cui:



(III)

10 R_2 è metile, R_3 è etile, n è compreso tra 15 e 30 ed m è compreso tra 0 e 10.

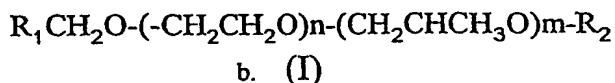
15 4) Dispersioni acquose di poliisocianati bloccati secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui il poliisocianato è l'isocianurato da esametilendiisocianato o il prodotto di reazione tra trimetilolpropano e toluendiisocianato (miscela degli isomeri 2,4 e 2,6 nel rapporto di 80:20 in peso).

5) Dispersioni acquose di poliisocianati bloccati secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui l'agente bloccante è scelto tra butanone ossima e 3,5-dimetilpirazolo.

20 6) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici comprendente i seguenti stadi:

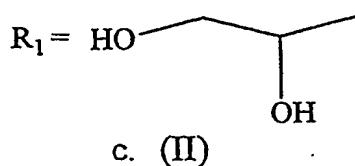
02 Feb 2002

a. si fanno reagire a temperatura compresa tra 30° e 120°C un poliisocianato e un diolo alcossilato non ionico di formula generale I:



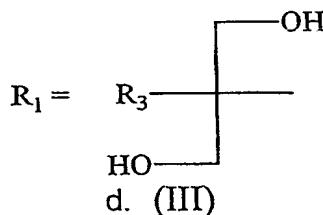
5

in cui:



oppure

10



R_2 e R_3 possono essere uguali o diversi tra loro e sono scelti tra metile, etile, n-propile, i-propile, n-butili, i-butili;

15 n è compreso tra 0 e 40;

m è compreso tra 0 e 40;

la somma $m + n$ è compresa tra 20 e 80, preferibilmente tra 20

e 40.

regolando il loro rapporto in equivalenti in modo da avere un

20 valore percentuale di gruppi isocianici liberi nell'oligomero
ottenuto compreso tra 3 e 10, ed una percentuale in peso di

02 DIC 2002

gruppi etossilici compresa tra il 10 ed il 40%, preferibilmente

tra il 20 ed il 30%;

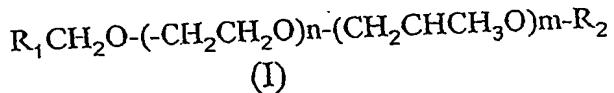
b. si fa reagire l'oligomero così ottenuto con una quantità di agente bloccante tale che il rapporto in equivalenti tra i gruppi

5 isocianici dell'oligomero e l'agente bloccante sia compreso tra 1:0,98 e 1:1,30, preferibilmente tra 1:1 e 1:1,20;

c. si disperde la miscela così ottenuta con acqua sotto forte agitazione in modo da ottenere una concentrazione in secco compresa tra 20 e 40% in peso.

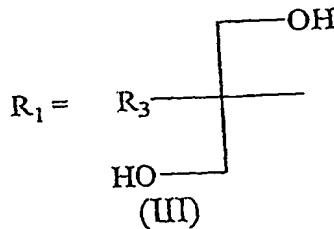
10

7) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo la rivendicazione 6) in cui i dioli alcossilati non ionici hanno formula generale I:



15

in cui:



R_2 è metile, R_3 è etile, n è compreso tra 15 e 30 ed m è compreso tra 0 e 10.

20 8) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo le rivendicazioni 6) o 7) in cui il poliisocianato è scelto tra l'isocianurato da

02 DIC 2002

mg

esametilendiisocianato e il prodotto di reazione tra trimetilolpropano e toluendiisocianato (miscela degli isomeri 2,4 e 2,6 nel rapporto di 80:20 in peso).

9) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa

5 di poliisocianati bloccati non ionici secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6) a 8) in cui la fase b. del procedimento secondo l'invenzione è preceduta da una diluizione della miscela di reazione ottenuta nella fase a. con da 0,10 a 0,50 parti in peso di un solvente polare miscibile con acqua per parte in peso della miscela e il solvente organico è allontanato 10 mediante distillazione dopo la fase c.

10) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa

di poliisocianati bloccati non ionici secondo la rivendicazione 9) in cui il solvente polare miscibile con acqua è scelto tra acetone, metiletilchetone e cicloesanone.

11) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa

di poliisocianati bloccati non ionici secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6) a 10) in cui nello stadio a. il rapporto in equivalenti tra poliisocianato e diolo alcossilato non ionico è tale che nell'oligomero ottenuto la percentuale in peso di gruppi etossilici sia compresa tra il 20 ed il 30 %.

12) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa

di poliisocianati bloccati non ionici secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6) a 11) in cui l'agente bloccante è scelto tra butanone ossima e 3,5-dimetilpirazolo.



13) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6) a 12), in cui la quantità di agente bloccante è tale che il rapporto in equivalenti tra i gruppi isocianici dell'oligomero e l'agente bloccante è compreso tra 5 1:1 e 1:1,20.

14) Procedimento per la preparazione di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati non ionici secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6) a 13), in cui nello stadio c. si disperde la 10 miscela così ottenuta con acqua sotto forte agitazione in modo da ottenere una concentrazione in secco compresa 25 e 35% in peso.

15) Procedimento per il trattamento oleo e/o idrorepellente dei tessuti caratterizzato dal fatto che come agente di finissaggio viene impiegata una composizione comprendente almeno un composto polimerico organico perfluorurato e dallo 0,1 al 10% 15 in peso di una dispersione acquosa di poliisocianati bloccati secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1) a 5), il rapporto in peso tra il secco di detta dispersione e il composto polimerico organico fluorocarbonico essendo compreso tra 1:1 20 e 1:15.

16) Paste da stampa per uso tessile caratterizzate dal fatto di contenere dallo 0,3 al 5% in peso di una dispersione acquosa secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1) a 5).

GIP17IT-02

CAMERATA DI COMMERCIO
INDUSTRIALE E AGRICOLTURA
Ufficio Brevetti e Marchi
VARESE

VAI 2002 N 0064

Lamberti SpA

02 DIC. 2002

17) Paste da stampa per uso tessile caratterizzate dal fatto di contenere dall'1 al 3,5% in peso di una dispersione acquosa secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1) a 5).

5

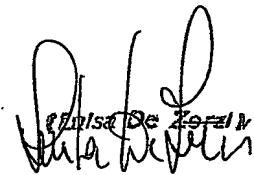
Albizzate,

Lamberti SpA

Dr.ssa Paola Giaroni

Paola Giaroni




Paola Giaroni

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox